

L12 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
 AN 1998:94983 CAPLUS  
 DN 128:171158  
 TI Surface treatment solution for silica glass jigs and treatment method  
 using it  
 IN Kenmochi, Katsuhiko; Iwatani, Fujio  
 PA Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C03C015-00  
 ICS C03B020-00; H01L021-304  
 CC 57-1 (Ceramics)  
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10036140	A2	19980210	JP 1996-208798	19960720 <--
PRAI	JP 1996-208798		19960720		
AB	The title soln. consists of a HF-NH <sub>4</sub> F-H <sub>2</sub> O main soln. and an .gtoreq.98% ACOH dilg. soln. [preferably contg. .gtoreq.10 and <25 wt.% (HF + NH <sub>4</sub> F) and 4-75 wt.% ACOH and having the mol ratio HF : NH <sub>4</sub> F = 0.5:1-2:1]. The main soln. and the ACOH soln. are mixed just before the treatment. The temp. of the treatment soln. may be kept 5-25.degree. and the treatment time may be 0.5-5 h. SiO <sub>2</sub> jigs for manuf. of semiconductor devices can be effectively treated (i.e., surface-roughened or etched) by the unexpensive and stable soln. And the surface roughness of the jigs can be controlled by the compn. of the soln.				
ST	silica glass jig surface treatment soln; vitreous silica jig surface treatment soln; etching soln silica glass jig surface; etchant silica glass jig surface; semiconductor manuf jig silica glass treatment				
IT	Semiconductor device fabrication (jigs; surface treatment soln. for silica glass jigs)				
IT	Etching Jigs (surface treatment soln. for silica glass jigs)				
IT	64-19-7, Acetic acid, uses RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses) (diluent; surface treatment soln. for silica glass jigs)				
IT	7664-39-3, Hydrogen fluoride, uses 12125-01-8, Ammonium fluoride RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (etchant; surface treatment soln. for silica glass jigs)				
IT	60676-86-0, Vitreous silica RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses) (surface treatment soln. for silica glass jigs)				
RN	64-19-7				
RN	7664-39-3				
RN	12125-01-8				
RN	60676-86-0				

L12 ANSWER 2 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
 AN 1998-174730 [16] WPIDS  
 DNN N1998-139230 DNC C1998-055980  
 TI Surface treatment liquid composition for silica-glass device used for semiconductor device manufacture - includes processing liquid comprising hydrogen fluoride, ammonium fluoride and water, and auxiliary liquid comprising acetic acid.  
 DC L03 U11  
 PA (SHIN-N) SHINETSU SEKIEI KK  
 CYC 1

PI JP 10036140 A 19980210 (199816)\* 5p C03C015-00 <--  
 ADT JP 10036140 A JP 1996-208798 19960720  
 PRAI JP 1996-208798 19960720  
 IC ICM C03C015-00  
 ICS C03B020-00; H01L021-304  
 AB JP 10036140 A UPAB: 19980421  
 The liquid composition includes main liquid comprising HF, NH<sub>4</sub>F and water,  
 and auxiliary liquid comprising at least 98% CH<sub>3</sub>COOH. The sum total of  
 hydrogen fluoride and ammonium fluoride is 10- 25 wt.% and their mole  
 ratio is either 0.5:1 or 2:1.  
 USE - Surface treatment of silica-glass devices, such as wafer boats  
 and furnace core pipes, used for semiconductor (silicon) wafer production.  
 ADVANTAGE - Controls coarse roughness of the silica-glass device.  
 Dwg. 0/2  
 FS CPI EPI  
 FA AB  
 MC CPI: L04-X  
 EPI: U11-A10; U11-C05B7; U11-C06A1A  
  
 L12 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2003 JPO on STN  
 AN 1998-036140 JAPIO  
 TI LIQUID FOR TREATING SURFACE OF SILICA GLASS JIG AND TREATMENT WITH THE  
 SAME  
 IN KENMOCHI KATSUHIKO; IWATANI FUJIO  
 PA SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD  
 PI JP 10036140 A 19980210 Heisei  
 AI JP 1996-208798 (JP08208798 Heisei) 19960720  
 PRAI JP 1996-208798 19960720  
 SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1998  
 IC ICM C03C015-00  
 ICS C03B020-00; H01L021-304  
 AB PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silica glass jig surface-treating liquid  
 stable in a composition ratio at a low cost.  
 SOLUTION: This liquid for treating the surface of a silica glass jig is  
 produced by mixing a main liquid comprising hydrogen fluoride, ammonium  
 fluoride and water with an auxiliary liquid comprising >=98% acetic acid.  
 Therein, the hydrogen fluoride and the ammonium fluoride are contained in  
 a total amount of 10-25wt.% and in a molar ratio of 0.5:1 to 2:1. The  
 content of the acetic acid is 40-75wt.%.  
 COPYRIGHT: (C)1998,JPO

=>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36140

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 15/00			C 0 3 C 15/00	E
C 0 3 B 20/00			C 0 3 B 20/00	
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-208798

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月20日

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72) 発明者 剣持 克彦

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号 信越  
石英株式会社内

(72) 発明者 岩谷 富士雄

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越  
石英株式会社石英技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 シリカガラス治具表面処理液及びそれを用いた処理方法

(57) 【要約】

【目的】 低コストで、しかも組成比が安定しているシリカガラス表面処理液を提供すること。

【解決手段】 シリカガラス治具の表面処理液がフッ化水素、フッ化アンモニウム及び水を含有する主液と98%以上の酢酸からなる補助液を混合する等による成分割合がフッ化水素とフッ化アンモニウムの合計含有量が10重量%以上25重量%未満、そのモル比がフッ化水素：フッ化アンモニウム＝0.5：1ないし2：1、酢酸の含有量が40重量%ないし75重量%であるシリカガラス治具表面処理液及びそれを用いた処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】シリカガラス治具の表面処理液において、前記処理液がフッ化水素、フッ化アンモニウム及び水を含む主液と、98%以上の酢酸からなる補助液とよりなる2液型処理液であることを特徴とするシリカガラス治具表面処理液。

【請求項 2】主液がフッ化アンモニウム水溶液にフッ化水素水溶液を混合した溶液であることを特徴とする請求項 1 記載のシリカガラス治具表面処理液。

【請求項 3】主液が40重量%のフッ化アンモニウム水溶液に50%フッ化水素水溶液を混合して調製した、13%フッ化水素と30%フッ化アンモニウムの水溶液であることを特徴とする請求項 2 記載のシリカガラス治具表面処理液。

【請求項 4】シリカガラス治具の表面処理液において、フッ化水素とフッ化アンモニウムの合計含有量が10重量%以上25重量%未満、そのモル比がフッ化水素：フッ化アンモニウム＝0.5：1ないし2：1、酢酸の含有量が40重量%ないし75重量%であることを特徴とするシリカガラス治具表面処理液。

【請求項 5】フッ化水素、フッ化アンモニウム及び水を含む主液と酢酸からなる補助液とをシリカガラス治具の表面処理直前に混合し処理することを特徴とするシリカガラス治具の処理方法。

【請求項 6】表面処理液の温度を5～25℃に保持しつつ0.5～5時間でシリカガラス治具を処理することを特徴とする請求項 5 記載のシリカガラス治具の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリカガラス治具表面処理液及びそれを用いた処理方法、さらに詳しくは半導体素子製造用シリカガラス治具の表面を粗面化する処理液とそれを用いた処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、シリコンのような半導体ウェーハを処理する工程で、ウェーハポートや炉芯管等の治具が使用されるが、該治具には例えばLP-CVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 法によるポリシリコン膜の形成のように炉芯管内表面にポリシリコンが堆積し、それが半導体ウェーハの熱処理時に剥離して該ウェーハを汚染したり、或はポートとウェーハを癒着させる等の不都合があり、その解決のため炉芯管内表面を粗面にしたり（実開昭61-88233号公報）、或はポート表面のウェーハ接触部分を粗面（特開平1-170019号公報参照）とすることが行われている。前記粗面化にはサンドブラスト法が多く用いられるが、該方法では機械的に表面を破壊するため、治具の処理面の下にマイクロクラックを持った層が形成され、そのマイクロクラック中にシ

リコンウエーハを汚染する物質が取り込まれたり、或は前記マイクロクラックが破壊開始クラックとなり製品の強度を低下させる等の欠点がある。前記欠点を解決するため本発明者等は、特開平7-267679号公報で酢酸の含有量を10%以上、水の含有量を50%以下、フッ化水素とフッ化アンモニウムの合計量を25%以上、フッ化アンモニウム1モルに対してフッ化水素を0.2～1.5モルとするシリカガラス治具用表面処理液を提案した。

【0003】しかしながら、上記処理液はフッ化水素とフッ化アンモニウムの含有量が多いところから高価であり、しかもその処理液の混合において熱が発生し処理液成分を揮発させ、成分比率を変えて粗面化効果を低下したり、或は処理液を長時間冷却する必要がある等の問題点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、上記問題点を解決すべく本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、フッ化水素及びフッ化アンモニウムを酢酸で希釈することで、高価なフッ化水素、フッ化アンモニウムの使用量を少なくでき、しかもシリカガラス表面を良好に粗面化できる表面処理液が得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

【0005】本発明は、フッ化水素やフッ化アンモニウムの含有量が少なくても良好な粗面化ができる低コストのシリカガラス治具表面処理液を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、表面処理液の調製において発熱による組成変化がなく安定したシリカガラス治具表面処理液を提供することを目的とする。

【0007】さらに、本発明は、上記シリカガラス治具表面処理液を用いた処理方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、シリカガラス治具の表面処理液において、フッ化水素とフッ化アンモニウムの合計含有量が10重量%以上25重量%未満、そのモル比がフッ化水素：フッ化アンモニウム＝0.5：1ないし2：1、酢酸の含有量が40重量%ないし75重量%であるシリカガラス治具表面処理液及びそれを用いた処理方法に係る。

【0009】本発明のシリカガラス治具表面処理液は、上述のとおりフッ化水素（以下HFという）とフッ化アンモニウム（以下NH<sub>4</sub>Fという）、水及び酢酸を含む表面処理液であり、その組成比がフッ化水素とフッ化アンモニウムの合計含有量が10重量%以上25重量%未満、そのモル比がフッ化水素：フッ化アンモニウム＝0.5：1ないし2：1、酢酸の含有量が40重量%ないし75重量%の処理液である。前記表面処理液は、好ましくはフッ化水素、フッ化アンモニウム及び水を含

有する主液と酢酸からなる補助液を使用直前で混合する 2 液型処理液が好ましい。前記 2 液型であることにより調合時に液温の上昇がなく成分の揮発による処理液組成の変動が抑えられ、安定した処理液が得られる。また、主液と補助液の比率が、処理によって得られる表面粗さにほぼ比例するという性質があるところから、治具の粗面の程度に応じて処理主液と補助液を混ぜ合わせればよく、粗面の程度を容易にコントロールできる。その上、処理液として使用するのに冷却を待つ必要がなく直ちに使用ができる利点もある。前記補助液の酢酸は 9.8% 以上が好ましく、これによって  $\text{NH}_4\text{F}$  や  $\text{HF}$  の含有量を低減しても処理能力が低下することがない。前記  $\text{NH}_4\text{F}$  1 モルに対して  $\text{HF}$  が 2 モルを超えると粗面化が起こらず、また 0.5 モル未満ではエッチングの進行が遅くて粗面化が起こっても凹凸が浅過ぎて実用的でない。さらに  $\text{NH}_4\text{F}$  と  $\text{HF}$  の合計含有量が 10 重量%未満では実用的に採用しやすい時間で粗面化が起こらず透明のままであり、2.5 重量%を超えるとコストの低下が望めなく経済的でない。前記主液の調製において  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液に  $\text{HF}$  を加えると発熱が起こるのでその混合においては冷却するのがよい。

【0010】本発明のシリカガラス治具表面処理液の組成範囲を状態図で示すと図 1 のとおりとなる。図 1 において、A、B、C、D はそれぞれ水、 $\text{HF}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  及び酢酸である。四角形 FJKG は  $\text{HF}$  と  $\text{NH}_4\text{F}$  の和が 2.5 重量%の面であり、四角形 EILH は  $\text{HF}$  と  $\text{NH}_4\text{F}$  の和が 10 重量%の面である。四角形 EFGH は 40 重量%酢酸の面であり、四角形 IJKL は 7.5 重量%の面である。 $\text{NH}_4\text{F}$  1 モルに対する  $\text{HF}$  が 0.5 から 0.2 モルの間の領域は、三角形 AND と三角形 AMD に挟まれた部分である。

【0011】上記図 1 の AMND の四面体を詳細に図示すると図 2 となる。図 2 において点 P は  $\text{NH}_4\text{F}$  1 モルに対して  $\text{HF}$  が 1 モルの主液であり、D は補助液の酢酸である。本発明の表面処理液の組成である  $\text{HF}$  と  $\text{NH}_4\text{F}$  の含有量の合計が 10 重量%以上 2.5 重量%未満、そのモル比が  $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} = 0.5 : 1$  ないし  $2 : 1$ 、酢酸の含有量が 40 重量%ないし 7.5 重量%は図 2 の 6 面体  $E'F'G'H'-I'J'K'L'$  に示される。

【0012】例えば 40 重量%の  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液に 50%の  $\text{HF}$  を加え、1.3%の  $\text{HF}$  と 30%の  $\text{NH}_4\text{F}$  を含有する処理主液を調製し、それに 9.8%酢酸からなる補助液を混合する処理液で LPCVD 用炉芯管内面を処理すると、ポリシリコンの剥落のない炉芯管が得られる。

【0013】上記主液と補助液からなるシリカガラス治具表面処理液を用いた処理方法において、例えば主液を 2.5 容量%とすると薄く曇る程度（表面粗さ  $R_a = 0.1 \mu\text{m}$ ）の粗面が得られ、また 50 容量%とすると白色の外観（表面粗さ  $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ ）を有する粗面が得られるので、主液を 20～50 容量%とするのがよい。

主液が 50 容量%を超えると粗さは大きくなるが、均一性に欠けることがあるので好ましくない。

【0014】また、本発明のシリカガラス治具表面処理液の使用温度は 25℃以下、好ましくは 20℃以下がよいが、温度が低過ぎると、析出物の発生が起こるので、3℃程度までにとどめ析出物による影響をなくするのがよい。さらに、処理時間は、表面粗さが処理時間に依存することが少ないので特に厳密に制御する必要はないが、経済性などを考慮し 0.5～10 時間とするのが好ましい。

【0015】本発明のシリカガラス表面処理液によるシリカガラス表面の凹凸の形成は、微細な析出物がシリカガラス表面に析出しシリカガラスの溶解を部分的に妨げることによって起因するものと考えられる。処理液の表面とシリカガラス表面の接するメニスカス部では析出物の大きさが全く違うのでメニスカス部は異なる粗さとなる。均一な粗さに仕上げるためには表面処理液にシリカガラス全体を浸ける必要があるが、部分的に粗面化したい場合には部分的に処理液に浸ければよい。その際メニスカス部に粗さの異なる帯状の部分が生じるので注意を要する。また、粗面化した面を火炎で加熱すると凹凸が溶融し平滑となるので、部分的な粗面を必要とする場合は、火炎処理して平滑面を形成するのもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0018】

【実施例】

実施例 1

フッ化アンモニウム（関東化学株式会社製、純度 97.0%以上）の粉体を純水に溶解し、40 重量%のフッ化アンモニウム水溶液を作成しそれに 50%フッ化水素酸（フッ化水素水溶液）を静かに加えて 1.3% $\text{HF}$ 、30% $\text{NH}_4\text{F}$  の主液を調製した。前記調製時には容器を冷却し発熱による温度上昇を抑えた。主液 30 容量%に純度 99.7%、沸点 118.1℃の酢酸からなる補助液 70 容量%を加えて、シリカガラス治具表面処理液を調合した。

【0019】調合した表面処理液にシリカガラス製の LPCVD 用炉芯管を 3 時間浸した後、純水で洗浄し、クリーンルームで乾燥した。ポリシリコンの LPCVD をこの炉芯管を用いて実施したところ、付着膜の剥離や落下がなく、半導体ウェーハ上に良好な成膜ができた。前記処理を行った結果を表 1 に示す。

【0020】実施例 2、3、比較例 1～4

主液と補助液との配合を変えた以外実施例 1 と同様にしてシリカガラス表面処理液を調製し、それを LPCVD 用炉芯管の内表面処理液として使用し粗面化処理を行った。処理の結果を表 1 に示す。

【0021】

【表 1】

	主液：補助液 (容積比)	HF (%)	NH <sub>4</sub> F (%)	酢酸 (%)	水 (%)	表面粗さ (R <sub>a</sub> , μm)	図2の位 置
比較例1	1:9	1.4	3.2	89.2	6.2	0.05	Q <sub>1</sub>
比較例2	2:8	2.8	6.3	78.7	12.2	0.06	Q <sub>2</sub>
実施例1	3:7	4.2	9.4	68.3	18.2	0.1	Q <sub>3</sub>
実施例2	4:6	5.5	12.4	58.0	24.1	0.4	Q <sub>4</sub>
実施例3	5:5	6.8	15.4	48.0	29.9	0.6	Q <sub>5</sub>
比較例3	6:4	8.1	18.3	38.1	35.5	1.4	Q <sub>6</sub>
比較例4	7:3	9.4	21.1	28.3	41.1	1.6	Q <sub>7</sub>

【0022】〈処理面の観察〉上記実施例1～3、比較例1～4の処理を行ったLPCVD用炉芯管の内表面を観察した。図2で示すQ1の場合には粗さが不均一であり、またQ2の場合には島状の斑点が現れ不均一であった。さらにQ6とQ7の場合にはQ5の組成比の処理液に比較して急に表面が粗くなり、Q7の場合には1μmを超える表面粗さとなった。実用的な表面粗さ0.1～0.6μmはQ3～Q5の組成比の場合であった。前記Q1～Q7は図2に示す組成比であり、Q3～Q5は実施例1～3の組成比を、Q1、Q2、Q6、Q7は比較例1～4の組成比を示す。

【0023】

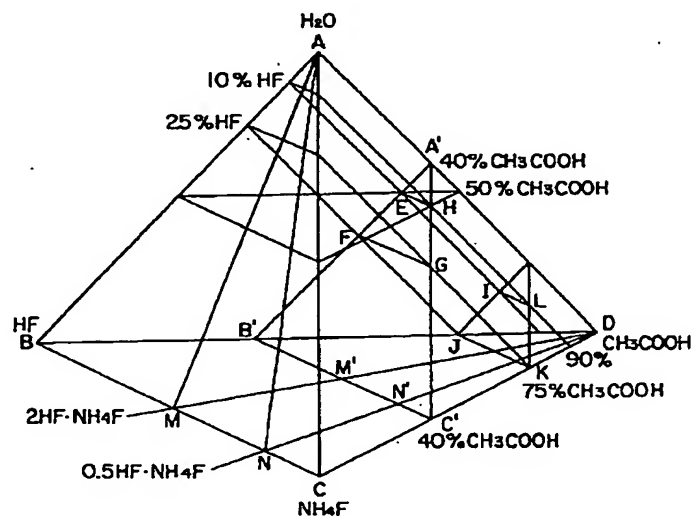
【発明の効果】本発明のシリカガラス表面処理液は、高価なフッ化アンモニウムやフッ化水素酸の使用量を少なくでき低コストでシリカガラス治具表面を処理できる。その上、主液と補助液との配合比率を変えることで任意の組成比の処理液が調合でき、それを使用する治具の表面粗さを任意にコントロールできる。それ故、本発明のシリカガラス表面処理液は、工業的価値の高い処理液である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシリカガラス表面処理液の組成割合図である。

【図2】図1の四面体AMNDの説明図である。

【図 1】



【図 2】

